

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242331

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08L 63/10

(21)Application number : 10-042540

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.1998

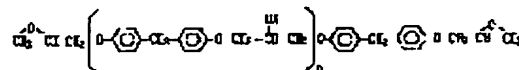
(72)Inventor : SATO KUNIAKI
HIRAYAMA TAKAO
YOSHINO TOSHIZUMI
KUTSUNA TAKAHIKO

(54) PHOTODESETTING RESIN COMPOSITION AND PHOTODESENSITIVE ELEMENT USING THIS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the photodesetting film good in imaging performance and superior in mechanical characteristics and heat resistance and flame retardation and electric characteristics by incorporating a reaction product of an epoxy resin selected from a specified bisphenol F type epoxy resin and a monocarboxylic acid having unsaturated groups, a specified photodesetting resin, a flame retarder, a photoinitiator, a diluent, and a hardener as essential components.

SOLUTION: This photodesetting resin composition is composed essentially of the photodesetting resin obtained by allowing the reaction product of the epoxy resin selected from the bisphenol F type epoxy resin represented by the formula or a rubber-modified epoxy resin with the monocarboxylic acid having unsaturated groups to react with a polybasic acid anhydride having saturated or unsaturated groups, the flame retarder, photoinitiator, the diluent, and the hardener. In the formula, X is an H atom or the like; and (n) is an integer of ≥ 1 . This photodesetting resin composition is favorably used for manufacture of printed circuit boards, high density multilayer substrate, semiconductor packages, and the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

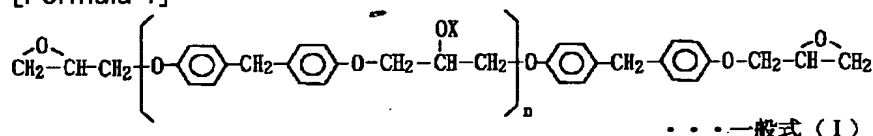
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

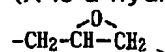
[Claim(s)]

[Claim 1] The photo-setting resin constituent which uses as an indispensable component the photo-setting resin (A) which saturation or a partial saturation radical content polybasic acid anhydride (c) is made to react to the resultant of the epoxy resin (a) and partial saturation radical content monocarboxylic acid (b) which are chosen from the bisphenol female mold epoxy resin or rubber modified epoxy resin shown by the general formula (I), and is obtained, a flame retarder (B), a photoinitiator (C), a diluent (D), and a curing agent (E).

[Formula 1]



(X is a hydrogen atom or [Formula 2].)



n is one or more integers.

[Claim 2] The photo-setting resin constituent according to claim 1 with which a flame retarder consists of combination of a bromination epoxy compound and an antimony compound, or combination of an acid denaturation bromination epoxy compound and an antimony compound.

[Claim 3] The photo-setting resin constituent according to claim 1 whose flame retarder is a phosphate compound, aromatic series condensed-phosphoric-acid ester, or halogen-containing condensed-phosphoric-acid ester.

[Claim 4] The photo-setting resin constituent according to claim 2 whose acid denaturation bromination epoxy compound which is a flame retarder is the photo-setting resin (F) which saturation or a partial saturation radical content polybasic acid anhydride (f) is made to react to the resultant of a bromination epoxy resin (d) and partial saturation radical content monocarboxylic acid (e), and is obtained.

[Claim 5] The photosensitive element which comes to carry out the laminating of the layer of a photo-setting resin constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 to a base material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242331

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int. Cl. ⁶

G03F 7/027

C08L 63/10

識別記号

515

F I

G03F 7/027

C08L 63/10

515

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平10-42540

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月24日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 邦明

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 平山 隆雄

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 吉野 利純

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

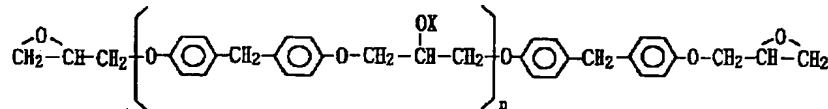
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

(57) 【要約】

【課題】 像形成性が良好でかつ機械特性、耐熱性、難燃性及び電気特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層基板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる光硬化性樹脂組成物及びこの光硬化性樹脂組成物の層を支持体に積層してなる感光性エレメントを提供する。

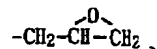
【解決手段】 一般式 (I) で示されるビスフェノール



... 一般式 (I)

(Xは、水素原子あるいは

【化2】



F型エポキシ樹脂あるいはゴム変性エポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) との反応生成物に、飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる光硬化性樹脂 (A)、難燃剤 (B)、光開始剤 (C)、希釈剤 (D) 及び硬化剤 (E) を必須成分とする光硬化性樹脂組成物。

【化1】

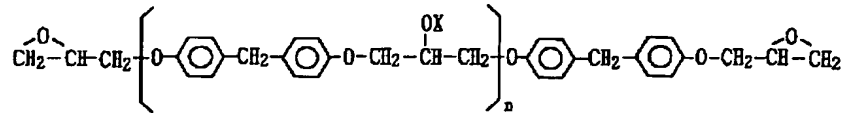
上記の光硬化性樹脂組成物の層を支持体に積層してなる感光性エレメント。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I) で示されるビスフェノール F 型エポキシ樹脂あるいはゴム変性エポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) との反応生成物に、飽和若しくは不飽和基含有

多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる光硬化性樹脂 (A)、難燃剤 (B)、光開始剤 (C)、希釈剤 (D) 及び硬化剤 (E) を必須成分とする光硬化性樹脂組成物。

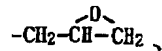
【化 1】



・・・一般式 (I)

(X は、水素原子あるいは

【化 2】



n は、1 以上の整数である。）

【請求項 2】 難燃剤が、臭素化エポキシ化合物とアンチモン化合物との組合せ、あるいは酸変性臭素化エポキシ化合物とアンチモン化合物との組合せからなる請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 難燃剤が、ホスフェート化合物、芳香族縮合リン酸エステルあるいは含ハロゲン縮合リン酸エステルである請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 難燃剤である酸変性臭素化エポキシ化合物が、臭素化エポキシ樹脂 (d) と不飽和基含有モノカルボン酸 (e) との反応生成物に飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物 (f) を反応させて得られる光硬化性樹脂 (F) である請求項 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の光硬化性樹脂組成物の層を支持体に積層してなる感光性エレクトロニクス材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板や半導体等の電気、電子材料分野に用いられる光硬化性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板、高密度多層基板、テープキャリア等において、像形成性、耐熱性、機械特性、難燃性、耐薬品性等に優れたソルダーレジスト、層間絶縁膜（ビルドアップ材）又はめっきレジスト等として用いられる光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板製造における永久マスクレジストは、熱あるいは紫外線硬化型レジストインキをスクリーン印刷する方法で作製されてきた。近年、電子デバイスの高集積化に伴い、プリント配線板において配線パターン、絶縁パターンの高精細化が必要とされるようになってきたが、従来のスクリーン印刷によるレジスト形成法では、印刷時に滲み、ダレ等が発生するため、高精細なレジスト像を形成するのが困難であ

る。そこで、フォトリソグラフィによるレジスト像形成法が開発されるに至り、ソルダーレジスト、マーキングレジスト等の種々のインキが従来の熱硬化型から像形成できる紫外線硬化型へ移行してきた。

【0003】 紫外線硬化型のインキを用いる方法では、液状型感光性レジストを基材上に、スクリーン印刷、カーテン塗布又はスプレー塗布し、あるいはドライフィルム型感光性レジストを基材上に熱圧着した後、紫外線などの活性光線をネガマスクを介して照射し、現像することによりレジスト像形成を行う。このように、感光性レジストには液状型とドライフィルム型があるが、ドライフィルム型感光性レジストの場合、基材への熱圧着時に空気を巻き込み気泡を生じやすく、そのため密着性の低下あるいはレジスト像の乱れを生じレジスト性能の低下が懸念される。一方、永久マスクレジストには溶剤現像型とアルカリ現像型があるが、作業環境及び地球環境保全の点からアルカリ現像型が主流になっている。このようなものとして特開昭 61-243869 号公報、特開平 1-141904 号公報に示されるものが知られている。

【0004】 これまでフレキシブルプリント配線板の回路の保護は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムをパターンに合わせた金型を作り打ち抜いた後、接着剤を用いて熱圧着により貼り合わせる方法が主流であるが、この方法では、屈曲特性、耐電圧特性等に優れたカバーコート材を形成できるが、加工時に、手作業で穴あけしたカバーレイフィルムを貼り合わせるために、非効率で寸法精度が低いという問題がある。また、熱圧着工程では、大型かつ高価な熱プレスを用い、高温、高圧下で長時間処理する必要があることから、製造コストが高くなるという欠点がある。

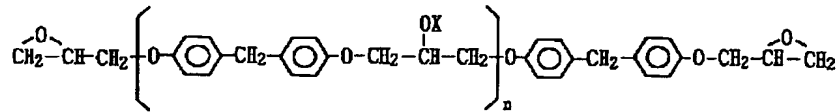
【0005】 また、可とう性を付与した紫外線硬化型又は熱硬化型レジストインキをスクリーン印刷法により必要部分に塗布しソルダーレジストを形成する方法があるが、エレクトロニクスの高密度化に対応して、ソルダーレジストの高精度、高解像性の要求が大きく、紫外線硬化型又は熱硬化型レジストインキを用いたスクリーン印刷法では、パターン精度が得られないという問題がある。

【0006】 また、フレキシブルプリント配線板の分野

では、高密度化の要求に対応するためにアルカリ現像型感光性液状ソルダレジストが使用されてきているが、従来のアルカリ現像型感光性液状ソルダレジストでは、パターン精度は得られるものの、塗膜が硬く十分な可とう性や耐折性が得られず、また、可とう性や耐折性が良好であるものは、塗膜タックが大きく作業性に問題があり、耐熱性、耐薬品性が不十分である。また、難燃性が不十分であるため使用範囲が限定されるという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、像形成性が良好でかつ機械特性、耐熱性、難燃性及び電気特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層基板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる光硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

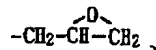


...一般式(I)

(Xは、水素原子あるいは

【0011】

【化4】

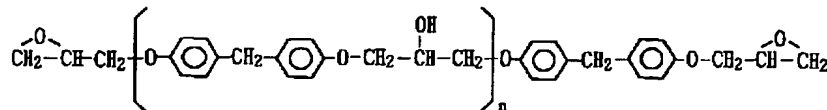


nは、1以上の整数である。）

本発明は、また上記光硬化性樹脂組成物の層を支持体に積層してなる感光性エレメントを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる光硬化性樹脂(A)は、前記一般式(I)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂あるいはゴム変性エポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応生成物(A')に飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)を反応させることにより得られる。具体的には、最初の反応で、エポキシ樹脂(a)のエポキシ基と不飽和基含有モノカルボン酸(b)のカルボキシル基との付加反応により水酸基が形成され、次の反応でこの生成した水酸基(エポキシ樹脂(a)中に元来ある水酸基も含む)と飽和若しくは不飽



...一般式(II)

(nは1以上、好ましくは2~20の整数である。)

また、ゴム変性エポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂(例えば、下記的一般式(III)で示されるエポキシ樹脂)、フ

【0008】本発明は、また、この光硬化性樹脂組成物の層を支持体に積層してなる優れた像形成性、難燃性、機械特性、耐熱性及び電気絶縁性を有する硬化膜が得られる感光性エレメントを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(I)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂あるいはゴム変性エポキシ樹脂から選ばれるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応生成物に、飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる光硬化性樹脂(A)、難燃剤(B)、光開始剤(C)、希釈剤(D)及び硬化剤(E)を必須成分とする光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

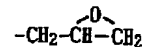
【化3】

和基含有多塩基酸無水物(c)の酸無水物基とが半エステル反応していると推察される。

【0013】一般式(I)中、Xが

【0014】

【化5】



であるビスフェノールF型エポキシ樹脂は、例えば、一般式(II)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂の水酸基とエピクロロヒドリンを反応させることにより得ることができる。水酸基とエピクロロヒドリンとの反応を促進するためには、反応温度50~120℃でアルカリ金属水酸化物存在下、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶剤中で反応を行うのが好ましい。反応温度が50℃未満では反応が遅くなり、反応温度が120℃を超えると副反応が多く生じて好ましくない。

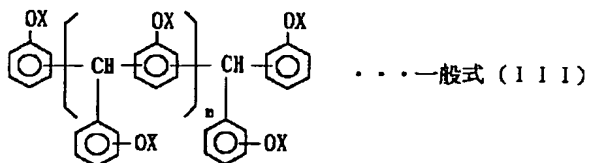
【0015】

【化6】

エノールノボラック型エポキシ樹脂あるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の一部、又は全部のエポキシ基を両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリルニトリルゴム、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性することによって得られる。

【 0 0 1 6 】

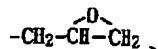
【 化 7 】



(Xは、水素原子あるいは

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】



mは、1以上の整数である。)

また必要に応じて、エポキシ樹脂 (a) には、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂等を一部併用することもできる。

【 0 0 1 8 】 本発明における不飽和基含有モノカルボン酸 (b) としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、β-フルフリルアクリル酸、β-スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、α-シアノ桂皮酸等が挙げられ、また、水酸基含有アクリレートと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物が挙げられる。これら半エステル化合物は、水酸基含有アクリレート、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物とを等モル比で反応させることで得られる。これら不飽和基含有モノカルボン酸 (b) は、単独、又は二種類以上併用して用いることができる。

【 0 0 1 9 】 不飽和基含有モノカルボン酸 (b) の一例である上記半エステル化合物の合成に用いられる水酸基含有アクリレート、不飽和基含有モノグリシジルエーテルとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。上記半エステル化合物の合成に用いられる飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無

水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】 本発明におけるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) との反応において、エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基 1 当量に対して、不飽和基含有モノカルボン酸 (b) が 0.8 ~ 1.05 当量となる比率で反応させることが好ましく、更に好ましくは 0.9 ~ 1.0 当量である。

【 0 0 2 1 】 エポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) は有機溶剤に溶かして反応させられ、有機溶剤としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。更に、反応を促進させるために触媒を用いるのが好ましい。用いられる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。触媒の使用量は、エポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) の合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部である。反応中の重合を防止する目的で、重合防止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が挙げられ、その使用量は、エポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) の合計 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 1 重量部である。反応温度は、好ましくは 60 ~ 150℃、更に好ましくは 80 ~ 120℃である。

【 0 0 2 2 】 また、必要に応じて不飽和基含有モノカルボン酸 (b) に無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビスフェニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物を併用することができる。

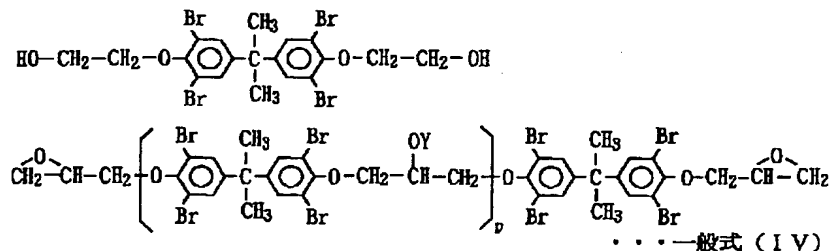
【 0 0 2 3 】 本発明における光硬化性樹脂 (A) は、上述の反応生成物 (A') に飽和若しくは不飽和基含有多

塩基酸無水物(c)を反応させることで得られる。

【0024】飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

【0025】反応生成物(A')と飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)との反応において、反応生成物(A')中の水酸基1当量に対して、飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)を0.1~1.0当量反応させることで、光硬化性樹脂(A)の酸価を調整できる。光硬化性樹脂(A)の酸価は30~150mg KOH/gであることが好ましく、50~120mg KOH/gであることが更に好ましい。酸価が30mg KOH/g未満では光硬化性樹脂組成物の希アルカリ溶液への溶解性が低下し、150mg KOH/gを超えると硬化膜の電気特性が低下する傾向がある。反応生成物(A')と飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)との反応温度は、60~120℃が好ましい。

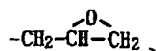
【0026】また、本発明に用いられる光硬化性樹脂(A)として、上述した方法で得られる樹脂の他に、例えば、ZFR1178、ZFR1179(いずれも日本化薬製)等の市販品を用いることもできる。



(Yは水素原子あるいは

【0032】

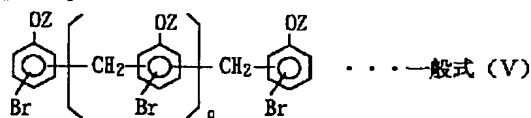
【化10】



pは0又は1以上、好ましくは1~20の整数である。)

【0033】

【化11】



(Zは

【0034】

【化12】

【0027】本発明における光硬化性樹脂(A)の一部を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はサリチルアルデヒド型エポキシ樹脂を酸変性した樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体のヒドロキシエチルアクリレート変性物あるいはスチレン-無水マレイン酸共重合体のヒドロキシエチルメタクリレート変性物等のスチレン-マレイン酸系樹脂などで置き換えることができる。

【0028】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる

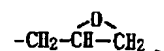
(A)成分の光硬化性樹脂の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは20~80重量部、更に好ましくは30~70重量部用いられる。

【0029】本発明に用いられる(B)成分の難燃剤としては、臭素化エポキシ化合物、酸変性臭素化エポキシ化合物、アンチモン化合物、ホスフェート化合物、芳香族縮合リソ酸エステル、含ハロゲン縮合リソ酸エステルなどのリン系化合物等が挙げられる。

【0030】臭素化エポキシ化合物としては、ジプロモフェノール、トリプロモフェノール、ジプロモクレゾール、プロモフェノキシエタノール、トリプロモアニリン、

【0031】

【化9】



qは0又は1以上、好ましくは1~10の整数である。)等が挙げられる。

【0035】酸変性臭素化エポキシ化合物としては、例えば、臭素化エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有多塩基酸無水物(f)を反応させて得られる光硬化性樹脂(F)が挙げられる。具体的には、臭素化エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有多塩基酸無水物(f)との反応生成物(F')に飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(f)を反応させることにより得られる光硬化性樹脂(F)である。

【0036】臭素化エポキシ樹脂(d)としては、例えば、前記した一般式(IV)で表される化合物、一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

50 【0037】不飽和基含有多塩基酸無水物(e)として

は、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が挙げられる。

【0038】臭素化エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有モノカルボン酸(e)との反応において、臭素化エポキシ樹脂(d)のエポキシ基1当量に対して、不飽和基含有モノカルボン酸(e)が0.8~1.05当量となる比率で反応させることが好ましく、更に好ましくは0.9~1.0当量である。

【0039】臭素化エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有モノカルボン酸(e)は有機溶剤に溶かして反応させられ、有機溶剤としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。更に、反応を促進させるために触媒を用いるのが好ましい。用いられる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。触媒の使用量は、エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有モノカルボン酸(e)の合計100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部である。反応中の重合を防止する目的で、重合防止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が挙げられ、その使用量は、臭素化エポキシ樹脂(d)と不飽和基含有モノカルボン酸(e)の合計100重量部に対して、好ましくは0.01~1重量部である。反応温度は、好ましくは60~150℃、更に好ましくは80~120℃である。

【0040】酸変性臭素化エポキシ化合物は、上述の反応生成物(F')に飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(f)を反応させることで得られる。

【0041】飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(f)としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フ

タル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

【0042】反応生成物(F')と飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(f)との反応において、反応生成物(F')中の水酸基1当量に対して、飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(c)を0.1~1.0当量反応させることで、酸変性臭素化エポキシ化合物の酸価を調整できる。酸変性臭素化エポキシ化合物の酸価は10~150mg KOH/gであることが好ましく、20~100mg KOH/gであることが更に好ましい。酸価が10mg KOH/g未満では光硬化性樹脂組成物の希アルカリ溶液への溶解性が低下し、150mg KOH/gを超えると硬化膜の電気特性が低下する傾向がある。反応生成物(F')と飽和若しくは不飽和基含有多塩基酸無水物(f)との反応温度は、60~120℃が好ましい。

【0043】難燃剤として用いられるアンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられる。硬化皮膜の電気特性の点から五酸化アンチモンが好ましい。

【0044】難燃剤として用いられるリン系化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ-2,6-キシリルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート等のホスフェート化合物、あるいはCR-733S、CR-741、CR747、PX-200(以上、大八化学製)等の芳香族縮合リン酸エステル、CR-505、CR-509、CR-530、CR504L、CR-570、CR380、CR387(以上、大八化学製)等の含ハロゲン縮合リン酸エステル等が挙げられる。

【0045】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる(B)成分の難燃剤の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは0.05~10重量部用いられる。

【0046】難燃剤として臭素化エポキシ化合物とアンチモン化合物との組合せ、あるいは酸変性臭素化エポキシ化合物とアンチモン化合物とを組合せて用いることが好ましい。アンチモン化合物は臭素化エポキシ化合物あるいは酸変性臭素化エポキシ化合物100重量部に対して好ましくは10~500重量部配合される。

【0047】本発明に用いられる(C)成分の光開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニ

10

20

30

40

50

ルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド等があり、これらは単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

【0048】更に、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光重合開始助剤を単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

【0049】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる光開始剤の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは0.5~20重量部、更に好ましくは2~15重量部用いられる。0.5重量部未満では、露光部が現像中に溶出する傾向があり、20重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。

【0050】本発明に用いられる(D)成分の希釈剤としては、例えば、有機溶剤及び/又は光重合性モノマーが使用できる。有機溶剤としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。また、光重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メ

タ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート類、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサライドあるいはプロピレンオキサライド付加物の多価(メタ)アクリレート類、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ(メタ)アクリレート等のフェノール類のエチレンオキサライドあるいはプロピレンオキサライド付加物の(メタ)アクリレート類、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類、メラミン(メタ)アクリレート、及びカプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート等を挙げることができる。

【0051】本発明において、希釈剤は、単独あるいは2種類以上の組み合わせで用いられ、光硬化性樹脂組成物に含まれる希釈剤の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは5~80重量部、更に好ましくは10~70重量部用いられる。5重量部未満では、光感度が低く露光部が現像中に溶出する傾向があり、80重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。

【0052】本発明に用いられる(E)成分の硬化剤としては、それ自体が熱、紫外線等で硬化する化合物、あるいは本発明の組成物中の光硬化性樹脂成分のカルボキシ基、水酸基と熱、紫外線等で硬化する化合物が好ましい。硬化剤を用いることで、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐薬品性等を向上させることができる。硬化剤としては、例えば、熱硬化性化合物として、エポキシ化合物、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物等を挙げることができる。エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換型ビスフェノールD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。メラミン化合物としては、例えば、トリアミノトリアジン、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシ化メラミン等が挙げられる。尿素化合物としては、ジメチロール尿素等が挙げられる。

【0053】本発明に用いられる硬化剤は、単独あるいは2種類以上の組み合わせで用いられ、光硬化性樹脂組成物中に含まれる硬化剤の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは2～50重量部、更に好ましくは10～40重量部用いられる。2重量部未満では、最終硬化塗膜の耐熱性が低くなる傾向があり、50重量部を超えると現像性が低下する傾向がある。

【0054】本発明の光硬化性樹脂組成物には、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐薬品性等の諸特性を更に向上させる目的でエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。このようなエポキシ樹脂硬化剤の具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体：アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類：ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類：これらの有機酸塩及び／又はエポキシアダクト：三フッ化ホウ素のアミン錯体：エチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体類：トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類：ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類：トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類：トリ-n-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類：ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類：多塩基酸無水物：ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0055】エポキシ樹脂硬化剤は、単独あるいは2種類以上の組み合わせで用いられ、光硬化性樹脂組成物に含まれる硬化剤の量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは0.01～20重量部、更に好ましくは0.1～10重量部用いられる。

【0056】本発明の光硬化性樹脂組成物には、更に、

密着性、塗膜硬度等の諸特性を更に向上させる目的で、必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、タルク、焼成カオリン、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母等の公知の無機フィラーを、単独あるいは2種類以上の組み合わせで併用することができる。その使用量は、光硬化性樹脂組成物100重量部中、好ましくは2～80重量部、更に好ましくは5～50重量部用いられる。

【0057】本発明の光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知の着色剤、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、ビニル樹脂系の消泡剤、シランカップリング剤等の公知慣用の各種添加剤を用いることができる。

【0058】本発明の光硬化性樹脂組成物は、配合成分をロールミル、ビーズミル等で均一に混練、混合することにより得ることができる。

【0059】本発明の光硬化性樹脂組成物は、例えば、以下のようにして像形成し、硬化塗膜作製に使用される。すなわち、フレキシブルプリント配線板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、静電塗装法等の方法で10～200 μ mの膜厚で塗布し、次に塗膜を60～110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを直接接触（あるいは透明なフィルムを介して非接触）させて、活性光（例えば、紫外線）を照射し、その後、末露光部を希アルカリ水溶液で溶解除去（現像）する。次に、露光部分を後露光（紫外線露光）及び／又は後加熱によって十分硬化させて硬化膜を得る。後露光は例えば1～5 J/cm²が好ましく、後加熱は、100～200℃で30分～12時間が好ましい。

【0060】

【実施例】以下、本発明の合成例及び実施例により更に具体的に説明する。なお、合成例中、実施例中の部及び％は特にことわらない限り重量部及び重量％を示す。

【0061】合成例1

YDF2004（東都化成製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂）990部、アクリル酸72部、カルビトールアセテート400部を仕込み、90℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に100℃に加熱して、酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸150部とカルビトールアセテート120部を仕込み、80℃に加熱し、約6時間反応し冷却し、固形分濃度70％の光硬化性樹脂（I）（A成分）を得た。

【 0 0 6 2 】 合成例 2

YDB 4 0 0 (東都化成製、ブロム化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 4 0 0 部、エピクロルヒドリン 9 0 0 部、ジメチルスルホキシド 4 0 0 部を溶解させた後、7 0℃で水酸化ナトリウム 5 0 部を 1 時間かけて加えた。添加後更に 3 時間反応させ、次に過剰の未反応エピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧、除去した。その後、メチルイソブチルケトン 7 0 0 部に溶解させ、更に 3 0 % の水酸化ナトリウム 1 0 部を加えて 7 0℃で 1 時間反応させた。反応終了後に水で洗浄、油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトン蒸留回収してエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂は、エポキシ当量から計算して YDB 4 0 0 中の水酸基の約 9 0 % がグリシジル基によりエポキシ化されていた。

【 0 0 6 3 】 次に、得られたエポキシ樹脂 4 5 0 部、アクリル酸 1 4 4 部、カルビトールアセテート 2 0 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸 1 5 0 部とカルビトールアセテート 1 2 0 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (I I) (B 成分) を得た。

【 0 0 6 4 】 合成例 3

YDB 4 0 0 (東都化成製、ブロム化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 4 0 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 1 2 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 6 0℃に冷却し、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 2 部を仕込み、1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸 1 5 0 部とカルビトールアセテート 8 5 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 5 % の光硬化性樹脂 (I I I) (B 成分) を得た。

【 0 0 6 5 】 合成例 4

YDB 4 0 0 (東都化成製、ブロム化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 4 0 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 1 2 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次に無水マレイン酸 9 8 部とカルビトールアセテート 8 5 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 3 % の光硬化性樹脂 (I V) (B 成分) を得た。

【 0 0 6 6 】 合成例 5

BREN-S (日本化薬製、ブロム化ノボラック型エポキシ樹脂) 2 8 0 部、アクリル酸 5 5 部、カルビトールアセテート 1 2 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸 1 1 0 部とカルビトールアセテート

6 0 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (V) (B 成分) を得た。

【 0 0 6 7 】 合成例 6

FAE 2 5 0 0 (日本化薬製、ゴム変性サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂) 2 2 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 1 2 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 6 0℃に冷却し、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 2 部を仕込み、1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸 1 5 0 部とカルビトールアセテート 7 0 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (V I) を得た (A 成分)。

【 0 0 6 8 】 合成例 7

エピコート 1 0 0 1 (油化シェルエポキシ製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 4 2 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 2 0 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 6 0℃に冷却し、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 2 部を仕込み、1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させて、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (V I I) を得た (A 成分の一部)。

【 0 0 6 9 】 合成例 8

YDB 4 0 0 (東都化成製、ブロム化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 4 0 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 2 0 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 6 0℃に冷却し、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 2 部を仕込み、1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させ、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (V I I I) (B 成分) を得た。

【 0 0 7 0 】 合成例 9

エピコート 1 0 0 4 (油化シェルエポキシ製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 9 3 0 部、アクリル酸 7 2 部、カルビトールアセテート 4 0 0 部を仕込み、9 0℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 6 0℃に冷却し、トリフェニルホスフィン 2 部を仕込み、1 0 0℃に加熱して、酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸 1 5 0 部とカルビトールアセテート 1 0 0 部を仕込み、8 0℃に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度 7 0 % の光硬化性樹脂 (I X) (比較樹脂) を得た。

【 0 0 7 1 】 実施例 1 ~ 5 及び比較例 1

表 1、表 2 に示す配合組成に従って組成物を配合し、3 本ロールミルで混練し光硬化性樹脂組成物を調製した。これをスクリーン印刷法により、1 2 0 メシユのテロンスクリーンを用いて、約 3 0 μm の厚さ (乾燥後) になるように銅の配線パターンが形成されている銅ポリイミドフィルム基板上に塗布し、8 0℃で 3 0 分間熱風循環

式乾燥機で乾燥させた。次に、所定のパターンを有するネガマスクを塗膜に密着させ紫外線露光装置を用いて、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光する。その後、 1% の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 $1.8\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。得られた像を用いて現像性、光感度を評価し、次に 150°C で

○・・・現像後、完全に組成物が除去され、現像できた

△・・・現像後、わずかに残さあり

×・・・現像後、現像されない部分あり

〔光感度〕： 80°C で乾燥後、塗膜にステップタブレッ
ト 2 1 段（ストファー社製）を密着させ積算露光量 50
 $0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 1% の炭酸ナトリウ

○・・・8 段以上 △・・・5 ～ 7 段 ×・・・4 段以下

〔密着性〕：J I S K 5 4 0 0 に準じて、試験片に 1
mm のごばん目を 100 ヶ作成してセロハンテープによ

○・・・ $90/100$ 以上剥離なし

△・・・ $50/100$ 以上～ $90/100$ 未満で剥離なし

×・・・ $0/100\sim50/100$ 未満で剥離なし

〔耐溶剤性〕：試験片をイソプロピルアルコールに室温
で 30 分間浸漬し、外観に異常がないかを確認後、セロ

○・・・塗膜外観に異常がなく、剥離のないもの

×・・・塗膜外観に異常があるか、あるいは剥離するもの

〔耐酸性〕：試験片を 10% 塩酸水溶液に室温で 30 分
間浸漬し、外観に異常がないかを確認後、セロハンテ

○・・・塗膜外観に異常がなく、剥離のないもの

×・・・塗膜外観に異常があるか、あるいは剥離するもの

〔耐アルカリ性〕：試験片を 5% 水酸化ナトリウム水溶
液に室温で 30 分間浸漬し、外観に異常がないかを確認

○・・・塗膜外観に異常がなく、剥離のないもの

×・・・塗膜外観に異常があるか、あるいは剥離するもの

〔はんだ耐熱性〕：試験片にロジン系フラックスを塗布
し 260°C のはんだ槽に 10 秒間浸漬した。これを 1 サ

○・・・塗膜外観に異常（剥離、フクレ）がなく、はんだのもぐりのないもの

×・・・塗膜外観に異常（剥離、フクレ）があるか、あるいははんだのもぐり
のあるもの

〔耐屈曲性〕：J I S K 5 4 0 0 に準じて行った。試
験片を用いて心棒の直径は 2 mm として、クラックの有
無を観察した。クラックが発生したものは×、クラック
が発生しなかったものは○とした。

【0073】〔耐折性〕：ハゼ折り（ 180° ）を行 40

○・・・クランプまで残炎せず、 10 秒以内に消火したもの

×・・・クランプまで残炎するか、あるいは 10 秒を超えても消火しないもの

【0075】

時間加熱し試験板を作製した。試験板について、後述の
密着性、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、はんだ耐熱
性、耐屈曲性、耐折性、難燃性の試験を行った。表 1、
表 2 に評価結果をまとめて示した。なお、試験方法及び
評価方法は以下のとおりである。

【0072】〔現像性〕：以下の評価基準で用いた。

ム水溶液で 60 秒間現像、その後、現像されずに残った
塗膜の段数を確認した。

り剥離試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、以
下の基準で評価した。

ハンテープにより剥離試験を行った。

ブにより剥離試験を行った。

後、セロハンテープにより剥離試験を行った。

イクルとして、6 サイクル繰り返した後、塗膜外観を目
視観察した。

い、クラックの有無を観察した。クラックが発生したも
のは×、クラックが発生しなかったものは○とした。

【0074】〔難燃性〕：試験片を作成し、UL 94 の
規格に準じて燃焼試験を行った。

【表 1】

項目	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
合成例 1 で得た 光硬化性樹脂 (I)	37	34	36	—	15	—	—
合成例 2 で得た 光硬化性樹脂 (II)	—	—	—	35	36	—	—
ZFR1179 ^{*1}	—	—	—	28	—	60	—
合成例 3 で得た 光硬化性樹脂 (III)	16	—	—	—	16	16	—
合成例 4 で得た 光硬化性樹脂 (IV)	—	16	—	—	—	—	—
合成例 5 で得た 光硬化性樹脂 (V)	—	—	17	—	—	—	—
PX-200 ^{*2}	—	—	—	12	—	—	—
合成例 6 で得た 光硬化性樹脂 (VI)	14	17	17	—	—	—	10
合成例 7 で得た 光硬化性樹脂 (VII)	17	17	17	11	17	17	17
合成例 8 で得た 光硬化性樹脂 (VIII)	—	—	—	—	—	—	—
合成例 9 で得た 光硬化性樹脂 (IX)	—	—	—	—	—	—	41
エピコート 828 ^{*3}	12	12	—	—	12	12	12
エピコート 1001 ^{*4}	—	—	8	8	—	—	—
カララッド DPHA ^{*5}	5	5	8	5	—	—	5
M-325 ^{*6}	—	—	—	—	5	5	—
イルガキュア 907 ^{*7}	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
カヤキュア DETX-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フロッグニグリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリカ	10	8	10	12	10	10	10
硫酸バリウム	8	10	8	6	8	8	8
五酸化アンチモン	1.5	2	2.5	1	1.5	1.5	1.5
現像性	○	○	○	○	○	○	×
光感度	○	○	○	○	○	○	—*
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
耐屈曲性	○	○	○	○	○	○	×
耐折性	○	○	○	○	○	○	○
難熱性	○	○	○	○	○	○	○

* 1 ZFR1179: 固形分濃度 60% 酸含有ゴム変性エポキシ樹脂 (日本化薬製)

* 2 PX-200: 芳香族縮合リン酸エステル (大八化学製)

* 3 エピコート 828: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ製)

* 4 エピコート 1001: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ製)

* 5 カララッド DPHA: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬製)

* 6 M-325: カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート (東亜合成製)

* 7 イルガキュア 907: 2-メチル- [4- (メチルチオ) フェニル] モルフォリノ-1-プロパノン (チバ・ガイギー製)

* 8 カヤキュア DETX-S: 2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬製)

* 現像できないために評価不可

【0076】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物及び感光性エレメントは、像形成性が良好でかつ機械特性、耐熱性、難燃性及び電気特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層基板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる。

フロントページの続き

(72) 発明者 杵名 貴彦

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内